


**HOT MELT BONDING ELECTRICALLY CONDUCTIVE FILMY ADHESIVE**

Patent Number: JP5125337  
Publication date: 1993-05-21  
Inventor(s): SAKAMOTO YUJI; others: 02  
Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO LTD  
Requested Patent:  JP5125337  
Application Number: JP19910287913 19911101  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C09J7/00; C09J9/02; C09J179/08; C09J183/08; H01B1/20; H01L21/52  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To provide the title adhesive excellent in heat resistance, hot melt bonding workability and bond strength, useful for e.g. metals, comprising a specific polyimide and electrically conductive filler at specified proportion.  
**CONSTITUTION:** The objective adhesive comprising (I) a polyimide with  $\geq 80\text{mol}\%$  thereof imidated, prepared by reaction between (1) an amine component consisting of (A) a mol of 1,3-bis(3-aminophenoxy)benzene, (B) b mol of a siliconediamine of the formula R1 and R2 are each divalent 1-5C aliphatic group, etc.; R3 and R4 are each monovalent aliphatic group, etc.; n is 11100) and (C) c mol of another diamine component (e.g. 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminobiphenyl) and (D) d mol of an acid dianhydride component (e.g. pyromellitic dianhydride) with either component A or B being the essential component at the molar ratios:  $(a+b)/(a+b+c+d)=0.3-0.55$  and  $(a+b+c)/d=0.8-1.3$  and (II) 50-900wt.%, based on the polyimide, of an electrically conductive filler  $\leq 50\mu\text{m}$  in mean particle diameter such as of gold or copper.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125337

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/00 9/02	J H N	6770-4 J		
179/08	J G E	8830-4 J		
183/08	J G G	8319-4 J		
H 0 1 B 1/20		D 7244-5 G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-287913

(22)出願日 平成3年(1991)11月1日

(71)出願人 000002141

住友ベークライト株式会社  
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72)発明者 坂本 有史

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72)発明者 竹田 敏郎

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(72)発明者 竹田 直滋

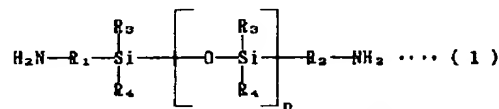
東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住  
友ベークライト株式会社内

(54)【発明の名称】 熱圧着可能な導電性フィルム状接着剤

(57)【要約】

【構成】 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンAモル及び式(1)で表わされるシリコーンジアミンBモル及び他のジアミン成分Cモルを含むアミン成分と、酸二無水物成分Dモルとを、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン又はシリコーンジアミンの少なくともどちらか一方を必須成分とし、 $(A+B)/(A+B+C+D)$ が0.3~0.55、 $(A+B+C)/D$ が0.8~1.3の範囲で反応させ、少なくとも80%以上がイミド化されているポリイミドと、ポリイミドに対して50~900wt%の導電性フィラーとからなる熱圧着可能な導電性フィルム状接着剤。

【化1】



(R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: 2価の炭素数1~5の脂肪族基又は炭素数6以上の芳香族基を示し、互に同じであっても異なってもよい。  
R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>: 1価の脂肪族基又は芳香族基を示し、互に同じであっても異なってもよい。  
n: 1~100の整数)

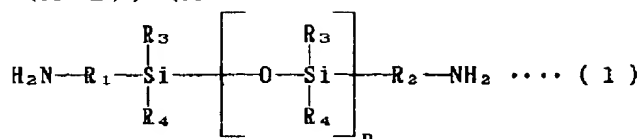
【効果】 耐熱性に優れ、低温、低圧、短時間で熱圧着作業性が良好な、銅、シリコンなどの金属、セラミックスへの接着性に優れ、室温だけでなく、260℃のような半田熔融温度でも充分な接着強度を有し、かつ優れた導電性を有するフィルム状接着剤を得ることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンAモル及び式(1)で表わされるシリコーンジアミンBモル及び他のジアミン成分Cモルを含むアミン成分と、酸二無水物成分Dモルとを、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン又はシリコーンジアミンの少なくともどちらか一方を必須成分とし、 $(A+B)/(A+B+C+D)$

が0.3~0.55、 $(A+B+C)/D$ が0.8~1.3の範囲で反応させ、少なくとも80%以上がイミド化されているポリイミドと、ポリイミドに対して50~90wt%の導電性フィラーとからなる熱圧着可能な導電性フィルム状接着剤。

【化1】



( $\text{R}_1, \text{R}_2$ : 2価の炭素数1~5の脂肪族基又は

炭素数6以上の芳香族基を示し、

互に同じであっても異なってもよい。

$\text{R}_3, \text{R}_4$ : 1価の脂肪族基又は芳香族基を示し、

互に同じであっても異なってもよい。

$n$ : 1~100の整数)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、導電性及び耐熱性に優れ、熱圧着して用いることのできるフィルム状接着剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、耐熱性の熱圧着可能なフィルム状接着剤はいくつか知られている。例えば、特開平1-282283号公報には、ポリアミドイミド系やポリアミド系のホットメルト接着剤、特開昭58-157190号公報には、ポリイミド系接着剤によるフレキシブル印刷回路基板の製造法、特開昭62-235382号及び特開昭62-235383号公報には、熱硬化性のポリイミド系フィルム状接着剤に関する記述がなされている。ところが、ポリアミド系やポリアミドイミド系樹脂は、アミド基の親水性のために吸水率が大きくなるという欠点を有し、信頼性を必要とするエレクトロニクス用途としての接着剤に用いるには限界があった。またその他の公報に記載されているフィルム状接着剤の熱圧着条件は、275°C、50kgf/cm<sup>2</sup>、30分間が標準であり、熱や圧力に鋭敏な電子部品や、量産性を必要とされる用途のフィルム状接着剤としては必ずしも有利であるとは言えなかった。

【0003】一方で、従来用いられているエポキシ系、フェノール系、アクリル系等の接着剤は、比較的低温、低圧で熱圧着できるという利点を有するが、熱硬化型であるため、ある程度硬化時間を長く設ける必要があった。また熱可塑性樹脂をホットメルト型接着剤として用いることもよく行なわれるが、耐熱性に乏しい欠点を有している。

【0004】また一方で、IC、LSI等の半導体チップとリードフレームとの接合には、従来Au-Si共晶が用いられていたが、Auが高価なため、最近では導電性樹脂ペーストが主流になってきた。この種の導電性樹脂ペーストとしては、特開昭55-25482号又は52-107036号公報に開示されているように、通常エポキシ樹脂をバインダーとし、これに銀粉を混合した銀ペーストが作業性や接着性が良いため、主に使用されてきた。しかしながら、このようなペースト状接着剤は、①塗布量を厳密にコントロールしないと厚み制御ができないこと、②チップ側面へのペーストの這い上がりのあること、③表面加工したリードフレームに均一に塗布できない、等の不具合があり、これらを解決する方法として導電性並びに耐熱性を有するフィルム状接着剤が望まれていた。

## 【0005】

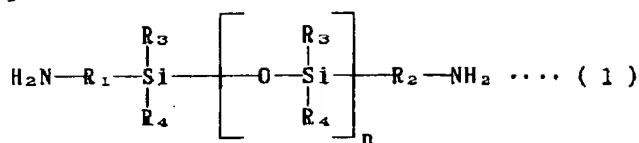
【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、耐熱性に優れ、低温、低圧、短時間で熱圧着可能な導電性フィルム状接着剤を得んとして鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するポリイミドに、導電性フィラーを必要量分散させフィルム化した接着剤が上記の目標を達成し得ることが判り、本発明を完成するに至ったものである。その目的とするところは、導電性、耐熱性と熱圧着作業性を両立させたフィルム状接着剤を提供するにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼンAモル及び式(1)で表わされるシリコーンジアミンBモル

## 【0007】

【化1】



( $\text{R}_1, \text{R}_2$ : 2価の炭素数1~5の脂肪族基又は

炭素数6以上の芳香族基を示し、

互に同じであっても異なってもよい。

$\text{R}_3, \text{R}_4$ : 1価の脂肪族基又は芳香族基を示し、

互に同じであっても異なってもよい。

$n$ : 1~100の整数)

【0008】及び他のジアミン成分Cモルを含むアミン成分と、酸二無水物成分Dモルとを、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン又はシリコーンジアミンの少なくともどちらか一方を必須成分とし、 $(A+B)/(A+B+C+D)$ が0.3~0.55、 $(A+B+C)/D$ が0.8~1.3の範囲で反応させ、少なくとも80%以上がイミド化されているポリイミドと、ポリイミドに対して50~90wt%の導電性フィラーとからなる熱圧着可能な導電性フィルム状接着剤である。

【0009】本発明において用いられる酸二無水物は、特に限定されるものではないが、例を挙げると、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、ナフタレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,7-ジクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、1,4,5,8-テトラクロロナフタレン-2,3,6,7-テトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-p-テルフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-プロパン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水

物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ペリレン-2,3,8,9-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-4,5,10,11-テトラカルボン酸二無水物、ペリレン-5,6,11,12-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,7,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,6,7-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1,2,9,10-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、チオフェン-2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などがあげられるが、これらに限定されるものではない。

【0010】本発明において用いられるジアミン成分は、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(以下APBと略す)とシリコーンジアミンと他のジアミンである。他のジアミンは、特に限定されるものではないが、例を具体的に挙げると、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、4,6-ジメチル-m-フェニレンジアミン、2,5-ジメチル-p-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノメチレン、4,4'-メチレンジ-ο-トルイジン、4,4'-メチレンジ-2,6-キシリジン、4,4'-メチレンジ-2,6-ジエチルアニリン、2,4-トルエンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルプロパン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノ-ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-ジフェニルエーテル、ベンジジン、3,3'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノ-ビフェニル、3,3'-ジメトキシ-ベンジジン、4,4'-ジアミノ-p-テルフェニル、3,3'-ジアミノ-p-テルフェニル、ビス(p-アミノ-シクロヘキシル)メタン、ビス(p-β-アミノ-ε-ブチルフェニル)エーテル、ビス(p-β-メチ

ル- $\delta$ -アミノベンチル)ベンゼン、 $p$ -ビス(2-メチル-4-アミノ-ベンチル)ベンゼン、 $p$ -ビス(1,1-ジメチル-5-アミノ-ベンチル)ベンゼン、1,5-ジアミノ-ナフタレン、2,6-ジアミノ-ナフタレン、2,4-ビス( $\beta$ -アミノ- $\epsilon$ -ブチル)トルエン、2,4-ジアミノ-トルエン、 $m$ -キシレン-2,5-ジアミン、 $p$ -キシレン-2,5-ジアミン、 $m$ -キシリレン-ジアミン、 $p$ -キシリレン-ジアミン、2,6-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-ピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ジアミノ-シクロヘキサノール、ピペラジン、メチレン-ジアミン、エチレン-ジアミン、プロピレン-ジアミン、2,2-ジメチル-プロピレン-ジアミン、テトラメチレン-ジアミン、ペンタメチレン-ジアミン、ヘキサメチレン-ジアミン、2,5-ジメチル-ヘキサメチレン-ジアミン、3-メトキシ-ヘキサメチレン-ジアミン、ヘプタメチレン-ジアミン、2,5-ジメチル-ヘプタメチレン-ジアミン、3-メチル-ヘプタメチレン-ジアミン、4,4-ジメチル-ヘプタメチレン-ジアミン、オクタメチレン-ジアミン、ノナメチレン-ジアミン、5-メチル-ノナメチレン-ジアミン、2,5-ジメチル-ノナメチレン-ジアミン、デカメチレン-ジアミン、1,10-ジアミノ-1,10-ジメチル-デカン、2,11-ジアミノ-ドデカン、1,12-ジアミノ-オクタデカン、2,12-ジアミノ-オクタデカン、2,17-ジアミノ-アイコサンなどが挙げられる。

【0011】本発明における酸二無水物とジアミンの反応は、公知の方法で行なうことができる。予め、酸二無水物成分あるいはジアミン成分の何れか一方を有機溶剤中に溶解あるいは懸濁させておき、他方の成分を粉末又は液状あるいは有機溶剤に溶解した状態で徐々に添加する。反応は発熱を伴うため、望ましくは冷却しながら反応系の温度を室温付近に保って実施する。

【0012】ジアミン成分と酸二無水物成分のモル比  $(A+B+C)/D$  は、当量付近、特に0.8~1.3の範囲にあるのが望ましい。何れか一方が多くなり過ぎると、分子量が高くなり、耐熱性、機械特性が低下するので好ましくない。室温付近で反応させ、ポリイミド酸を合成した後、加熱あるいは無水酢酸/ピリジン系触媒を用いる等公知の方法によりイミド化を実施することができる。イミド化率は少なくとも80%以上であることが望ましい。イミド化率が80%よりも低いと後にフィルム化して熱圧着する際にイミド化が進行して水分が発生し、ボイドの原因となって接着強度の低下を招くので好ましくない。

【0013】 $(A+B)/(A+B+C+D)$  の値は、0.3~0.55であることが必要であり、0.3未満であると熱溶解性が低下してしまい、少なくとも300°C以上、あるいは50kgf/cm<sup>2</sup>以上の熱圧着条件が必要となり、量産性の点で好ましくない。0.3以上であれば、250°C以下の温度で、しかも20kgf/cm<sup>2</sup>以下の圧力下、10分以内の短時間で熱圧着でき、良好な接着強度を達成することができる。

【0014】本発明においては、APB又はシリコーンジアミンの少なくともどちらか一方が必須成分として含まれていることが必要である。APBとシリコーンジアミンは、その構造上の特徴により、ポリイミド中に少なくともそのどちらか一方が上述のモル比を満たすように含まれることによって、熱溶解性に優れ、接着強度も良好であり、耐熱性とのバランスにも優れたフィルム状接着剤を得ることができる。

【0015】本発明において用いられる有機溶剤は特に限定されるものではないが、均一溶解可能なものならば、一種類或いは二種類以上を併用した混合溶媒であっても差し支えない。この種の溶媒として代表的なものは、 $N,N$ -ジメチルホルムアミド、 $N,N$ -ジメチルアセトアミド、 $N,N$ -ジエチルホルムアミド、 $N,N$ -ジエチルアセトアミド、 $N,N$ -ジメチルメトキシアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルフォスホアミド、 $N$ -メチル-2-ピロリドン、ピリジン、ジメチルスルホン、テトラメチルスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジグライム、テトラヒドロフラン、塩化メチレン、ジオキサン、シクロヘキサノン等があり、均一に溶解できる範囲で貧溶媒を揮散調節剤、皮膜平滑剤などとして使用することもできる。

【0016】本発明において用いられる導電性フィラーは、特に限定されるものではないが、通常好ましく用いられるものとして例を挙げると、金、銀、銅、ニッケル、アルミニウム等であり、使用目的に応じてこれらを単独又は混合して用いることができる。通常、このような導電性フィラーの添加量は、樹脂に対して50~900%となるように用いるのが好ましい。50wt%未満では得られるフィルム状接着層の導電性が発揮されないので好ましくなく、900wt%を越えるとバインダーである樹脂分が少なくなるために、十分な接着強度が得られなくなるので好ましくない。形状は、特に制限されず、例えばフレーク状、樹枝状や球状等のものがあり、これらの金属粉末の一種又は二種類以上を混合して用いてもよい。粒径についても特に限定されないが、最終接着層の厚さ、作業性等を考慮すると、平均粒径は、50 $\mu$ m以下のものが好ましい。

【0017】本発明の熱圧着可能な導電性フィルム状接着剤の使用法としては、特に限定されるものではないが、通常充分にイミド化されたワニスに導電性フィラーを加えて、公知の分散装置である三本ロール、ボールミル、擂潰機等により均一分散させ、ペースト状にしたものを、テフロン等の離型性に優れた基材に塗布した後、加熱処理によって溶剤を揮散させてフィルム化し、基材から剥がして導電性フィルムを得る。これを被接着体間に挟んだ後、熱圧着する。または予め被着体の上に塗布した後、加熱処理を施して充分に溶剤を揮散させた後、一方の被着体と合わせて熱圧着することもできる。

【0018】また本発明の接着剤のベース樹脂であるポ

リイミドには、必要に応じて各種添加剤を加えることができる。例えば、基材に塗布する際の表面平滑剤、濡れ性を高めるためのレベリング剤や各種界面活性剤、シランカップリング剤、また接着剤の熱圧着後の耐熱性を高めるための各種架橋剤などの添加剤である。これらの添加剤は、フィルム状接着剤の特性を損わない程度の量で使用することができる。

【0019】以下に実施例を以て本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

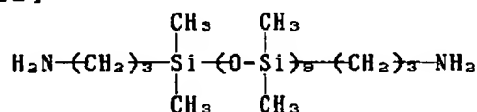
【0020】

【実施例】

(実施例1) 温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた四つ口のセパラブルフラスコ中に、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン (APB) 14.62 g (0.05モル) 及び下記式のシリコーンジアミン (以下G9と略す) 42.09 g (0.05モル)

【0021】

【化2】



【0022】を300gのN-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させ、4,4'-オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) 31.02 g (0.1モル) を30分間かけて粉状のまま徐々に添加した後2時間攪拌を続けた。この間ずっと乾燥窒素ガスを流しておき、更にODPAを添加する前から氷浴で冷却し、系を反応の間ずっと20°Cに保てていた。

【0023】次いで、この系にキシレン60gを添加し、乾燥窒素導入管を外して、代りにディーンスターチ還流冷却管を取付け、氷浴を外してオイルバスで加熱して系の温度を上昇させる。イミド化に伴って生じる水をトルエンとの共沸により系外へ除去しながら加熱を続け、150~160°Cでイミド化を進めて水が発生しなくなった5時間後に反応を終了させた。このポリイミドワニスを30リットルのメタノール中に攪拌しながら1時間かけて滴下し、樹脂を沈澱させ、濾過して固形分のみを回収した後、真空乾燥機中にて減圧下120°Cで5時間乾燥させた。このようにして得られたポリイミドのFT-IRスペクトルを測定し、1650cm<sup>-1</sup>に現れるイミド化前のアミド結合に基づく吸収と、1780cm<sup>-1</sup>に現れるイミド環に基づく吸収からイミド化率を求めたところ、100%イミド化されていることが判った。

【0024】このポリイミドをジエチレングリコールジメチルエーテル (ジグリム) に溶解させ、濃度10%に調整した。このワニスに、平均粒径3μmの銀粉をポリイミドに対して400wt%となるように加え、三本ロールを用いて均一に分散させ、ペースト状物を得た。このペ

ーストをアブリケータを用いて表面研磨されたテフロン板の上にキャストし、乾燥機中で120°C、5時間加熱処理をすることによって溶剤を揮散させ、テフロン基板から剥がして、厚み25μmのフィルムを作成した。このフィルムから、3mm×3.5mm角の大きさを切出し、銅製のリードフレームと、3mm×3.5mm角の大きさのシリコンチップの間に挟み、230°Cのホットプレート上で500gの荷重をかけ(約4.76kgf/cm<sup>2</sup>)、10秒で熱圧着した後、室温まで冷却してブッシュブルゲージで剪断強度を測定したところ、10kgf以上の値のところでシリコンチップが破壊して正確な剪断強度が得られない程、強固に接着していた。次に、260°Cのホットプレート上に10秒間、同様の接着サンプルを置いて剪断強度を測定したところ、1.8kgfの強度が得られた。破壊のモードは凝集破壊であり、リードフレームにもチップにもフィルムの一部が残っていた。またフィルムにはボイドは全く認められなかった。このフィルムの体積抵抗率を測定したところ、1×10<sup>-4</sup> [Ω-cm]であり、導電性に優れていることを確認した。

20 【0025】(実施例2) 酸無水物成分として、ODPA 18.61g (0.06モル)、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 (BTDA) 12.89g (0.04モル) 及びジアミン成分として、APB 14.62g (0.05モル)、G9 16.84g (0.02モル)、2,4-ジアミノトルエン (以下TDAと略す) 4.89g (0.04モル) を用いた以外は実施例1と同様の方法によってポリイミドを得、イミド化率を測定したところ、100%であった。

【0026】この樹脂をジグリムとブチルセルソルブアセテート (BCA) の1対1混合溶媒で溶解し、濃度30%に調整した。このワニスに、平均粒径3μmの銀粉並びにニッケル粉を樹脂に対してそれぞれ300wt%、150wt%となるよう添加し、三本ロールを用いて均一に分散してペースト状物を得た。このペーストをアブリケータを用いて表面研磨したテフロン板の上にキャストし、乾燥機中で120°C、5時間加熱処理して溶剤を揮散させた後、テフロン基板から剥がして厚さ25μmのフィルムを作成した。このフィルムから3mm×3.5mm角の大きさを切り出し、銅製のリードフレームと3mm×3.5mm角の大きさのシリコンチップの間に挟み、250°Cのホットプレート上で500gの荷重を10秒かけ接着した。室温で剪断強度を測定したところ、10kgf以上でシリコンチップが破壊した。次に、260°Cのホットプレート上に10秒間、同様の接着サンプルを置いて剪断強度を測定したところ、3.5kgfであった。接着フィルム面にはボイドは全く認められなかった。このフィルムの体積抵抗率を測定したところ、1.5×10<sup>-4</sup> [Ω-cm]であり、導電性であることが確認された。

【0027】(実施例3~5及び比較例1~5) ポリイミドの組成、イミド化時間、導電性フィラーの種類、添加量以外は全て実施例1の方法と同様に行ない、表1の

結果を得た。

\*【表1】

【0028】

\*

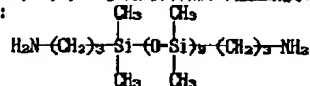
表 1

	樹脂組成 (モル)		イミド 化時間 (時間)	イミド 化率 (%)	フィラー 平均粒径	フィラー 添加量 対樹脂 分(%)	熱圧着条件			剪断強度(kgf)		接着 フィルム 間の ギャップ	体積 抵抗率 ( $\Omega\text{-cm}$ )
	酸二無水物	ジアミン					温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	圧力 $\text{kgf/cm}^2$	時間 (秒)	室温	260 $^{\circ}\text{C}$		
実施例3	BTDA *1(0.08) BPDA *2(0.01)	G9 *3(0.07) TDA *4(0.03)	5.0	100	銀 3 $\mu\text{m}$	400	250	5	10	>10	2.7	無	$1\times 10^{-4}$
実施例4	BTDA (0.10)	APB *5(0.07) G9 (0.04)	5.0	100	銅 3 $\mu\text{m}$ 銀 2 $\mu\text{m}$	200 300	250	5	10	>10	3.7	無	$1\times 10^{-4}$
実施例5	ODPA *6(0.05) BTDA (0.04)	APB (0.08) G9 (0.02)	5.0	100	銀 2 $\mu\text{m}$ シリカ 5 $\mu\text{m}$	400 50	250	5	10	>10	6.0	無	$1.5\times 10^{-4}$
比較例1	BTDA (0.11)	APB (0.01) G9 (0.02) ODE *7(0.07)	5.0	90	銀 2 $\mu\text{m}$	400	250	5	10	1.1	<0.5	無	$1\times 10^{-4}$
比較例2	BPDA (0.10)	APB (0.07) G9 (0.04)	5.0	100	銀 3 $\mu\text{m}$	40	250	5	10	>10	1.5	無	$1\times 10^{-4}$ 以上
比較例3	BPDA (0.10)	APB (0.07) G9 (0.04)	5.0	100	銀 3 $\mu\text{m}$	1000	250	5	10	<0.5	<0.5	無	$1\times 10^{-4}$ 以下
比較例4	BTDA (0.08)	APB (0.09) G9 (0.03)	5.0	100	銀 3 $\mu\text{m}$	400	250	5	10	<0.5	<0.5	無	$1\times 10^{-4}$
比較例5	ODPA (0.04) BTDA (0.05)	APB (0.08) G9 (0.03)	0.5	40	銀 2 $\mu\text{m}$	400	250	5	100	<0.5	<0.5	有	$1\times 10^{-4}$ 以上

(注) \*1: 3,3',4,4'-ヘキサフルオロベンジジン酸二無水物

\*2: 3,3',4,4'-ベンゾフルオロベンジジン酸二無水物

\*3:



\*4: 2,4-ジアミノトルエン

\*5: 1,3-ビス(3-アミノフェニル)ベンゼン

\*6: 4,4'-オキシジフェル酸二無水物

\*7: 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

【0029】実施例1、2並びに表1の実施例3～5のように、APBとシリコンジアミンが全体の樹脂組成のうち、モル数の割合で0.3～0.55であり、酸無水物とジアミンのモル比が0.8～1.3の範囲にあり、イミド化率が80%以上のポリイミドを用いて、導電性フィラーを樹脂に対して50～900wt%の割合で均一分散させフィルム化したものは、250 $^{\circ}\text{C}$ 以下の比較的低い温度で、しかも5 $\text{kgf/cm}^2$ という比較的低い圧力で、10秒間という短時間の熱圧着条件で強固な接着強度が得られ、さらに260 $^{\circ}\text{C}$ という高温においても1 $\text{kgf}$ 以上の接着強度を有していた。また得られた接着フィルムの体積抵抗率が全て $1\times 10^{-4}[\Omega\text{-cm}]$ 以下であり、良好な導電性を有していた。

【0030】一方、比較例1のようにAPBとシリコンジアミンの全体の樹脂組成に占める割合がモル比で0.3未満となると、250 $^{\circ}\text{C}$ 、5 $\text{kgf/cm}^2$ 、10秒の熱圧着条件では十分な接着強度が得られなかった。また、350 $^{\circ}\text{C}$ 、50 $\text{kgf/cm}^2$ 、1800秒でも、十分な高温時における接着強度が得られなかった。比較例2のように、導電性フィラーの添加量が樹脂分に対して50wt%未満になると、充分

な導電性が得られなかった。また逆に比較例3のように、フィラーの添加量が900wt%を越えると、接着成分である樹脂量が不足し、充分な接着強度が得られなかった。比較例4のように、酸二無水物とジアミンとの反応の当量比が一方に極端にずれると、樹脂の分子量が上がらず、充分な接着強度が得られなかった。比較例5のようにイミド化率が80%未満であると、熱圧着後のフィルム面にボイドが発生してしまうため、充分な接着強度が得られなかった。以上のように本発明の条件以外では良好な結果を得ることができなかった。

【0031】

【発明の効果】本発明の熱圧着可能なフィルム状接着剤は、銅、シリコンなどの金属、セラミックスへの接着性に優れており、室温だけでなく、260 $^{\circ}\text{C}$ のような半田溶融温度でも充分な接着強度を有する耐熱性に優れたものである。また接着層は充分な導電性を有していた。しかも従来にない、低温、低圧、短時間で熱圧着できる量産性の点においても有利な導電性フィルム状接着剤を得ることができる。

(7)

特開平5-125337

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>3</sup>

H01L 21/52

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

E 9055-4M